

V

009687632 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-381186/ 199348

Related WPI Acc No: 1998-257437; 1998-257438

XRAM Acc No: C93-169170

XRPX Acc No: N93-294545

Solar battery mfr. - includes forming porous layer on wafer by  
anodisation, forming insulation layer on porous layer and forming  
substrate by patterning NoAbstract

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5283722	A	19931029	JP 9216520	A	19920131	199348 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9216520 A 19920131

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 5283722	A	11	H01L-031/04
------------	---	----	-------------

04292022 \*\*Image available\*\*  
SOLAR BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

PUB. NO.: 05-283722 [ J P 5283722 A]  
PUBLISHED: October 29, 1993 (19931029)  
INVENTOR(s): NISHIDA AKIYUKI  
SAKAGUCHI KIYOBUMI  
YONEHARA TAKAO  
APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)  
APPL. NO.: 04-016520 [JP 9216520]  
FILED: January 31, 1992 (19920131)  
INTL CLASS: [5] H01L-031/04; H01L-021/20  
JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 35.1 (NEW  
ENERGY SOURCES -- Solar Heat)  
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass  
Conductors)  
JOURNAL: Section: E, Section No. 1501, Vol. 18, No. 66, Pg. 113,  
February 03, 1994 (19940203)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a method to obtain a thin film crystal solar battery by exfoliating the epitaxial layer grown on an Si wafer.

CONSTITUTION: A porous Si layer 303 is formed on an Si wafer 301 by anodic formation, a patterned insulating layer 302 is provided thereon, and an epitaxial Si layer 304 is grown by a selective epitaxial growth method. After the insulating layer 302 has been removed through a void 305, the epitaxial Si layer 304 is separated from the wafer 301 by selectively etching the porous Si layer 303 only. The separated Si 304 is fixed to a metal substrate, and a solar battery is formed. As a result, a thin film crystal solar battery of high quality can be obtained.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-283722

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
H 01 L 31/04				
21/20	9171-4M			
	7376-4M	H 01 L 31/04		A
	7376-4M			X

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-16520	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成4年(1992)1月31日	(72)発明者	西田 彰志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72)発明者	坂口 晴文 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72)発明者	米原 隆夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸島 健一

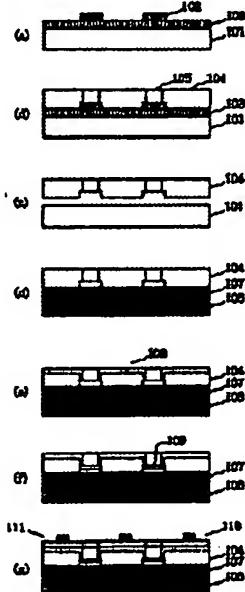
(54)【発明の名称】 太陽電池の製造方法及び該方法で得られる太陽電池

(57)【要約】

【目的】 S1ウエハ上に成長させたエピタキシャル層を剥離して薄膜結晶太陽電池を得る方法を提供する。

【構成】 S1ウエハ301上に陽極化成により多孔質S1層303を形成し、その上にバーニングした絶縁層302を設け、選択的エピタキシャル成長法によりエピタキシャルS1層304を成長させ、空隙305を通して絶縁層302を除去した後に選択的エッティングにより多孔質S1層303のみをエッティングすることによりエピタキシャルS1層304をウエハ301より分離する。分離したS1層304は金属基板上に固定して太陽電池を形成する。

【効果】 高品質な薄膜結晶太陽電池が得られる。



## 1 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエハ上に成長させたエピタキシャル層を用いた太陽電池の製造方法において、

1) 前記ウエハの片面表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程と、

11) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してバーニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、

111) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質上にシリコン層を成長させる工程と、

1v) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、

v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッティングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項2】 前記半導体接合が不純物導入により形成される請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 前記不純物導入がイオン打ち込みまたは熱拡散を用いて行われる請求項1あるいは請求項2に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項4】 前記不純物導入が前記のシリコン層の成長中に同時に行われる請求項1あるいは請求項2に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項5】 1) シリコンウエハの片面表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程と、

11) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してバーニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、

111) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質上にシリコン層を成長させる工程と、

1v) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、

v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッティングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを経て得られたことを特徴とする太陽電池。

【請求項6】 前記半導体接合が不純物導入により形成された請求項5に記載の太陽電池。

【請求項7】 前記不純物導入がイオン打ち込みまたは熱拡散を用いて行われた請求項5あるいは請求項6に記載の太陽電池。

【請求項8】 前記不純物導入が前記のシリコン層の成長中に同時に行われた請求項5あるいは請求項6に記載の太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は太陽電池の製造方法及び

太陽電池に関する。特にエネルギー変換効率が良好な太陽電池の製造方法及び太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種機器において、駆動エネルギー源として太陽電池が利用されている。

【0003】 太陽電池は機能部分にpn接合を用いており、該pn接合を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられている。半導体として使用されるシリコンの形態には単結晶、多結晶およびアモルファスがある。大面积化および低成本化の点からはアモルファスシリコンが有利とされているが、光エネルギーを起電力に変換する効率や安定性の点からは、単結晶シリコンを用いるのが好ましい。

【0004】 近年においては、アモルファスシリコンなどの低成本と単結晶シリコンなどの高エネルギー変換効率を得る目的で多結晶シリコンの使用が検討されている。ところが、従来提案されている方法は単結晶シリコンの場合と全く同様に塊状の多結晶をスライスして板状体とし、これを用いるために厚さを0.3mm以下に

2) することは困難であり、従って光量を十分に吸収するのに必要以上の厚さとなり、この点で材料の有効利用が十分ではなかった。即ちコストを下げるためには十分な薄型化が必要である。最近では溶融したシリコンの液滴を鉢型に流し込むスピンドル法によりシリコンシートを形成する方法が提案されているが、厚さは最低でも0.1mm～0.2mm程度となり結晶シリコンとして光吸収に必要な十分な膜厚(20～50μm)に比べまだ薄型化が十分ではない。

## 【0005】

3) 【発明が解決しようとしている課題】 そこで、いっそのこと単結晶シリコン基板上に成長した薄膜のエピタキシャル層を基板から分離(剥離)して太陽電池に用いることで高エネルギー変換効率と低成本化を達成する試みが提案されている(Milnes, A. G. and Feucht, D. L., "Peel-ed Film Technology Solar Cells", IEE E Photo-voltaic Specialist Conference, p. 338, 1975)。

【0006】 しかしながら上述の方法では基板となる単結晶シリコンと成長エピタキシャル層との間にSiGeの中間層を挿入させてヘテロエピタキシャル成長させた上に、さらにこの中間層を選択的に溶融させて成長層を剥す必要がある。一般的にヘテロエピタキシャル成長させた場合格子定数が異なるため成長界面で欠陥が誘起されやすい。また異種材料を用いるという点でプロセス・コスト的に有利であると言えない。

【0007】 一方、U. S. Pat. No. 4,816,420に開示されている方法、すなわち、マスク材を介して結晶基板上に選択的エピタキシャル成長および

3

り分離することを特徴とする太陽電池の製造方法により薄型の結晶太陽電池が得られることが示された。

【0008】しかし、上述の方法においてマスク材に設けられる開口部はライン状であり、このラインシードより選択的エピタキシャル成長および換方向成長を用いて成長させたシート状の結晶を分離するには結晶の開を利用して機械的に剥すためにラインシードの形状がある程度の大きさ以上では基板との接触面積が多くなるので剥す途中でシート状結晶の破損を惹き起こしてしまう。特に太陽電池の大面積化を図る場合にはどんなにライン幅を狭くしても（実際的には1μm前後）ライン長が数mm～数cmあるいはそれ以上の大きさになれば致命的な問題となる。

【0009】また上述の方法においてマスク材としてSiO<sub>2</sub>を用いて1000°Cの基板温度で選択的エピタキシャル成長および換方向成長によりシリコン薄膜を成長させる例が示されているが、このような高温度においては成長するシリコン層とSiO<sub>2</sub>との反応によってシリコン層/SiO<sub>2</sub>界面近傍においてシリコン層側にかなりの積層欠陥（面欠陥）が導入される場合がある。このような欠陥は太陽電池としての特性に多大な影響を与える。

【0010】本発明の方法は上記従来技術の持つ欠点を除去し、良質な薄膜単結晶太陽電池の製造方法を提供するものである。

【0011】本発明の目的は単結晶半導体を用いることで高品質な太陽電池を提供することにある。

【0012】また本発明の他の目的はシリコンウエハー上に形成したエピタキシャル層をSiUS基板等の基板に転写することにより安価な太陽電池を提供することにある。

【0013】  
【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、上述の従来技術における問題を解決し、上記の目的を達成すべく本発明者らによる範囲研究の結果完成に至ったものである。すなわち、本発明の太陽電池の製造方法は、シリコンウエハー上に成長させたエピタキシャル層を用いた太陽電池の製造方法において、1) 前記ウエハーの片側表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程と、1) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してパテーニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、1) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質層上にシリコン層を成長させる工程と、1) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッチングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを経て得られたことを特徴とするものである。

【0014】本発明の太陽電池は、1) シリコンウエハーの片側表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程

と、1) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してパテーニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、1) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質層上にシリコン層を成長させる工程と、1) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッチングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを経て得られたことを特徴とするものである。

【0015】本発明の主要な技術は図3に示されるようにシリコンウエハーの表面をHF溶液中で陽極化成により多孔質化し、その上に部分的に形成された非核形成面と多孔質表面を用いて行われる選択的エピタキシャル成長によりシリコン層を残層し、非核形成面上の空隙を通して多孔質層を選択的エッチングにより除去することで単結晶シリコン薄膜を形成することにある。

【0016】ここで選択的エピタキシャル成長法の一般的な原理について簡単に説明する。選択的エピタキシャル成長法とは、気相成長法等を用いてエピタキシャル成長を行う場合に、図2(a), (b)に示されるように、シリコンウエハー上に形成された酸化膜などの絶縁層上では接形成が起きないような条件で絶縁層以外の露出したシリコン表面を種結晶としてエピタキシャル成長を行う選択的結晶成長法である。

【0017】陽極化成による多孔質シリコンの形成には陽極反応に正孔が必要であり、そのため主に正孔の存在するp型シリコンで多孔質化が行なわれるとしている (T. Unagami, J. Electrochem. Soc., vol. 127, 476 (1980))。

【0018】しかし、一方で低抵抗n型シリコンであれば多孔質化されるという報告もあり (R. P. Holmstrom and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett., vol. 42, 386 (1983))、p型n型の別を問わず低抵抗シリコンで多孔質化が可能である。単結晶シリコンを陽極化成して得られた多孔質シリコンは、透過電子顕微鏡の観察によると数百nm程度の径の孔が形成されており、その密度は単結晶シリコンの半分以下になる。にもかかわらず単結晶性は維持されており、多孔質シリコンの上にSiPCVD法等でエピタキシャル層が成長することは一般によく知られている。さらに多孔質シリコンは上述のようにその内部に大量の空隙が存在し体積に比べて表面積が飛躍的に増大するため、その化学エッチング速度は、通常の単結晶シリコンのエッチング速度に比べて著しく増速される。

【0019】また、通常の結晶シリコンと多孔質シリコンの選択的エッチング液としては従来NaOH水溶液のみであり、このNaOH水溶液を用いた多孔質シリコンの選択的エッチングでは、Naイオンがエッチング表面に吸着するため不純物汚染をもたらすという問題がある。

【0020】本発明者は実験を重ね、多孔質シリコン層の上面に部分的に非抵抗形成面となる絶縁層を形成することで絶縁層と多孔質表面を用いて選択的エピタキシャル成長により多孔質表面上のみに単結晶シリコン層が形成出来ること、および絶縁層上の空隙を通して結晶シリコンに対してエッチング作用を持たないフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合溶液で多孔質シリコン層のみを選択的にエッチングできることを見い出した。その結果、金属基板等の非単結晶基板上に良質な薄膜単結晶シリコン層が転写可能であるという知見を得、本発明の完成に至った。以下に本発明者の行なった実験について詳述する。

【0021】(実験1) 多孔質シリコンの形成

500 μmの厚みを持つ比抵抗0.01Ω·cmのp\*  
表 1

\*型(100)単結晶シリコンウエハをHF水溶液中で陽極化成を行なった。陽極化成条件を表1に示す。

【0022】得られた多孔質シリコン層の表面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、平均約600 Å径の孔が形成されていた。また高分解能走査型電子顕微鏡で多孔質シリコン層の断面を観たところ、同様に微小な孔が基板に垂直な方向に形成されているのが確認された。また、表1の条件で陽極化成の時間を長くして多孔質シリコン層の厚みを多くし、密度について測定したところ、多孔質シリコン層の密度は1.1 g/cm<sup>3</sup>であることがわかり、単結晶シリコンに比べて約半分となっていた。

【0023】

【表1】

印加電圧	2.6 V
電流密度	30 mA/cm <sup>2</sup>
陽極化成溶液	HF : H <sub>2</sub> O : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 1 : 1 : 1
時間	1 min
多孔質層の厚み	2.5 μm

(実験2) 多孔質シリコンを用いた選択的エピタキシャル成長法

実験1で形成したウエハ上の多孔質シリコン層の表面に図3(a)に示すように絶縁層302として熱酸化膜を3000 Å形成し、フォトリソグラフィーを用いてエッチングを行い、一边がa=70 μmの正方形にバーニングしてb=400 μmの間隔で設けた。次に通常のPECVD法(LPCVD法)により選択的エピタキシャル成長を行なった。原料にはSiH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を用い、キャスト

シリガスとしてH<sub>2</sub>をさらに絶縁層の酸化膜上での核の発生を抑制するためにHClを添加した。このときの成長条件を表2に示す。

【0024】成長終了後の結晶成長表面の様子を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察したところ、図3(b)のようになっていることが確認された。

【0025】

【表2】

表 2

ガス流量比 l/min	基板温度 °C	圧力 Torr	成長時間 min
SiH <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /HCl/H <sub>2</sub> = 0.5/2/100	950	100	40

ここでは平坦な表面が得られており、また成長層の断面を透過型電子顕微鏡で観たところ、良好な結晶性を有する単結晶エピタキシャル層となっているのが確認され

た。また成長前と成長後の基板上方から見た様子をそれぞれ図4(a), 図4(b)に示す。エピタキシャル層が絶縁層上でovergrowthするために空隙の大

きさは絶縁層のそれよりも小さくなっている。

**【0026】(実験3)多孔質シリコンの選択的エッチング**

実験1と同じ条件で作製した多孔質シリコンに対するフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合液によるエッティングについて調べた。

**【0027】**図5に、多孔質シリコンと単結晶シリコンとを4.9%フッ酸と10.0%エチルアルコールと3.0%過酸化水素水との混合液(10:6:50)に搅拌することなしに浸漬したときのエッティングされた多孔質シリコンと単結晶シリコンの厚みの時間依存性を示す。多孔質シリコンと単結晶シリコンのエッティング開始前の厚さはそれぞれ300μm, 500μmであった。

**【0028】**多孔質シリコンと単結晶シリコンとを上記混合液に室温で浸漬して厚みの減少を測定したところ、多孔質シリコンは急速にエッティングされ、40分程度で107μm、更に80分経過で244μmもエッティングされた。このような高いエッティング速度にも関わらず、エッティング後の表面は非常に平坦であった。これに対し、単結晶シリコンでは120分経過後でもエッティングされた厚さは50Å以下であり、ほとんどエッティングされないことが明らかとなった。

**【0029】(実験4)絶縁層および多孔質層除去によるエピタキシャル膜の分離**

実験2で得られた多孔質シリコン304上にエピタキシャル膜305の成長したウエハをHF水溶液中に浸し空隙303を通じて絶縁層である酸化膜302をエッティングして除去した(図3(c))。次にウエハを上記と同じ混合エッティング液に浸漬して放置したところ、空隙303を通して多孔質シリコンのみが選択的にエッティングされ、エピタキシャル膜305がウエハから分離された(図3(d))。水洗／乾燥後にエピタキシャル表面(多孔質層に面していた側)の様子を高分解能走査型電子顕微鏡で観察したところ、非常に表面の平坦な単結晶シリコン層が約13μmの厚さで形成されていた。また、ウエハの表面(多孔質層に面していた側)を同様に観たところ、やはり非常に平坦であった。

**【0030】(実験5)太陽電池の形成**

実験1乃至4の結果を基にして太陽電池を作製した。実験1と同様にして表1の条件でシリコンウエハ上に多孔質シリコン層を形成した。多孔質シリコンの表面に絶縁層として熱酸化膜を3000Å形成し、一边がa=70μmの正方形にバーニングしてb=400μmの間隔で設けた。次に通常のLPCVD装置により選択的エピタキシャル成長を段2の条件で行なった。実験4と同様にしてウエハをHF水溶液中に浸し空隙を通じて酸化膜を除去し、さらにフッ酸／エチルアルコール／過酸化水素水の混合液に浸漬して多孔質シリコンを選択的にエッティングし、ウエハとエピタキシャル膜を分離した。分離したエピタキシャル待膜を洗浄／乾燥させた後に、金属

基板(Cr基板)上に置き、N<sub>2</sub>中600℃でアニールして金属(Cr)とエピタキシャル層との界面にシリサイド層を形成して金属基板上にエピタキシャル層を固定させた。

**【0031】**次にO<sub>2</sub>雰囲気中で900℃に保ち、エピタキシャル層の表面およびエピタキシャル層の空隙内に露出している金属(Cr)の表面を同時に酸化した。HF水溶液でエピタキシャル層表面の酸化膜のみをエッティングし、シリコン面を露出させた。

**【0032】**次にエピタキシャル層の表面にPを50K eV, 1×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>でイオン打ち込みを行い、550℃, 1hour/800℃, 30min/550℃, 1hourの条件で連続アニールして不純物の活性化およびイオン打ち込みによるダメージの回復を行い、接合を形成した。最後にエピタキシャル層表面に透明導電膜および集電電極を真空蒸着して太陽電池を作製した。

**【0033】**このようにして多孔質上に成長させたエピタキシャル薄膜をウエハから分離して形成した太陽電池のAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)光照射下での電流-電圧特性(I-V特性)について測定を行ったところ、セル面積6cm<sup>2</sup>で開放電圧0.56V、短絡光电流30mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.74、変換効率12.4%となり、良好な結晶太陽電池が得られた。

**【0034】**本発明の特徴は多孔質層を形成するウエハの再利用が可能であり、コスト的に有利であるという点である。

**【0035】**本発明に使用される多孔質シリコン層を形成するための酸化成法にはフッ酸溶液が用いられ、HF濃度が10%以上で多孔質化が可能となる。酸化成時に流す電流の量としてはHF濃度や所望とする多孔質層の厚み等によって適宜決められるが、大体數mA/cm<sup>2</sup>~數十mA/cm<sup>2</sup>の範囲が適当である。またHF溶液にエチルアルコール等のアルコールを添加することにより、酸化成時に発生する反応生成气体の気泡を瞬時に搅拌することなく反応表面から除去でき、均一にかつ効率よく多孔質シリコンを形成することができる。添加するアルコールの量はHF濃度や所望とする多孔質層の厚さによって適宜決められ、特にHF濃度が低くなりすぎないように注意して決める必要がある。

**【0036】**本発明において使用される多孔質シリコンの選択エッティング液としてはフッ酸とアルコールと過酸化水素水との混合液が用いられる。特に、過酸化水素水を添加することでシリコンの酸化を増速し、従って反応速度を無添加に比べて増速することが可能で、過酸化水素水の比率を変えることにより反応速度を制御することができる。またエチルアルコール等のアルコールを添加することによってエッティングによる反応生成气体の気泡を、搅拌することなく瞬時にエッティング表面から除去でき、均一にかつ効率よく多孔質シリコンをエッティングできる。エッティング液の各溶液濃度およびエッティング時の

9

温度の条件は、多孔質シリコンのエッティング速度および多孔質シリコンと通常の單結晶シリコンとのエッティングの選択比が製造工程等で実用上差し支えない範囲、かつ上記アルコールの効果が損なわれない範囲において適宜決められる。

【0037】本発明において多孔質シリコン上に設けられる非絶縁形成面となる絶縁層の材質としてはエピタキシャル層成長中に核発生を抑制する点からその表面での核形成密度がシリコンのそれに比べてかなり小さいような材質が用いられる。例えば、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 等が代表的なものとして使用される。また絶縁層の厚さについては特に規定はないが、 $0.1 \sim 1 \mu m$ の範囲とするのが適当である。

【0038】本発明における多孔質シリコン上に設けられる非絶縁形成面の形状にはとくに規定はない。どの様な形でもよいが、正方形の場合には辺の長さとしては成長させるエピタキシャル層の厚さによって適宜きめられるが $a = 3.0 \sim 3.00 \mu m$ が適当である。非絶縁形成面の配備の仕方としては特に規定はないが格子点状が代表的なものとして挙げられる。非絶縁形成面を配置する間隔(周期)としては非絶縁形成面となる絶縁層の厚さおよびエピタキシャル層の厚さによって適宜きめられるが、大体 $b = 5.0 \mu m \sim 5 mm$ の範囲とするのが適当である。

【0039】非絶縁形成面となる絶縁層の形成法としては例えば、 $SiO_2$ については熱酸化法、常圧CVD法等が、また $Si_3N_4$ についてはLPCVD法、プラズマCVD法等が用いられる。

【0040】本発明に使用される選択的エピタキシャル成長法にはLPCVD法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法または液相成長法等がある。例えば、LPCVD法、プラズマCVD法または光CVD法等の気相成長法の場合に使用される原料ガスとしては $SiH_4$ 、 $Cl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiH_4F_4$ 、 $Si_2F_6$ 等のシラン類およびハロゲン化シラン類が代表的なものとして挙げられる。またキャリアガスとしてあるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガスに加えて $H_2$ が添加される。前記原料ガスと水素との量の割合は形成方法および原料ガスの種類さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、好ましくは $1:10$ 以上 $1:1000$ 以下(導入流速比)が適当であり、より好ましくは $1:20$ 以上 $1:800$ 以下とするのが望ましい。

【0041】また前記気相成長法において、絶縁層上で核の発生を抑制する目的で $HC1$ が用いられるが、原料ガスに対する $HC1$ の添加量は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、概ね $1:0.1$ 以上 $1:100$ 以下が適当であり、より好ましくは $1:0.2$ 以上 $1:80$ 以下とされるのが望ましい。

【0042】液相成長法を用いる場合には $H_2$ あるいは $50$  CVD装置により絶縁層として $SiO_2$ を $4000 \mu m$ 堆

10

$N_2$ 雰囲気中で $Ga$ 、 $In$ 、 $Sb$ 、 $Bi$ 、 $Sn$ 等の溶媒中に $Si$ を溶解させて溶媒を徐冷あるいは溶媒中に温度差をつけることによりエピタキシャル成長を行う。溶媒として $SiCl_4$ を用いると、得られる結晶は電気的に中性であり、成長後にあるいは成長中に適宜所望の不純物を添加することで所望のドーピング濃度で伝導型を決定することができる。

【0043】また本発明で使用される選択的エピタキシャル成長法における温度および圧力としては、形成方法および使用する原料ガスの種類、原料ガスと $H_2$ との流量比等の形成条件によって異なるが、温度については例えば通常のLPCVD法では概ね $600^\circ C$ 以上 $1260^\circ C$ 以下が適当であり、より好ましくは $650^\circ C$ 以上 $1200^\circ C$ 以下に制御されるのが望ましい。液相成長法の場合には溶媒の種類によるが $SiCl_4$ を用いる場合には $850^\circ C$ 以上 $1050^\circ C$ 以下に制御されるのが望ましい。またプラズマCVD法等の低温プロセスでは概ね $200^\circ C$ 以上 $600^\circ C$ 以下が適当であり、より好ましくは $200^\circ C$ 以上 $500^\circ C$ 以下に制御されるのが望ましい。

【0044】同様に圧力については概ね $10^{-3} \text{ Torr}$ ～ $760 \text{ Torr}$ が適当であり、より好ましくは $10^{-3} \text{ Torr}$ ～ $760 \text{ Torr}$ の範囲が望ましい。

【0045】本発明の太陽電池の製造方法においてエピタキシャル膜を転写させる金属基板材料としては導電性が良好でシリコンとシリサイド等の化合物を形成する任意の金属が用いられ、代表的なものとして $W$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 等が挙げられる。もちろん、それ以外であっても表面に上述の性質を有する金属が付着しているものであれば何でもよく、従って金属以外の安価な基板も使用可能である。シリサイド層の厚さについては特に規定はないが $0.01 \sim 0.1 \mu m$ とするのが望ましい。

【0046】また本発明の太陽電池の製造法において形成する接合の深さとしては導入される不純物の量にもよるが $0.05 \sim 3 \mu m$ の範囲とするのが適当であり、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu m$ とするのが望ましい。

【0047】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0048】実施例1

前述したように、実験1～5と同様にして図1に示すプロセスによりエピタキシャルシリコン薄膜太陽電池を作製した。

【0049】 $500 \mu m$ 厚のp型(100)シリコンウエハ $101$  ( $\rho = 0.01 \Omega \cdot cm$ )にHF水溶液中で表3の条件で陽極化を行ない、ウエハ $101$ を多孔質化し多孔質シリコン層 $103$ を形成した(図1(a))。

【0050】多孔質シリコン層 $103$ 表面に通常の常圧CVD装置により絶縁層として $SiO_2$ を $4000 \mu m$ 堆

11

12

積し、ウェットエッティングを行なって一辺が  $a = 120 \mu\text{m}$  の正方形にバーニングし、 $b = 600 \mu\text{m}$  の間隔 [表3] で格子点状に絶縁層102を設けた (図1 (a))。\*

表 3

印加電圧	2.6 V
電流密度	30 mA/cm <sup>2</sup>
陽極化成溶液	HF : H <sub>2</sub> O : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 1 : 1 : 1
時間	2 min
多孔質層の厚み	5 $\mu\text{m}$

[0052] I.P.CVD装置により表4の形成条件で選択エピタキシャル成長を行いエピタキシャルシリコン層 [表4]

104を膜厚約50  $\mu\text{m}$  で形成した (図1 (b))。\*

表 4

ガス流量比 (l/min)	基板温度 (°C)	圧力 (Torr)	成長時間 (min)
SiH <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /HCl/H <sub>2</sub> = 0.5/1.6/100	950	100	40

[0054] 実験4、5と同様にしてウエハをHF水溶液に浸し空隙を通してSiO<sub>2</sub>絶縁層102を除去し、

さらに4.9%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液 (10 : 6 : 50) に浸潤させて多孔質層103の選択的エッティングを行なった (図1 (c))。分離したエピタキシャル層104をCrを蒸着したSUS基板101上に置き、実験5と同様なアニール処理によりCr面とエピタキシャル層との界面にシリサイド層107を形成してエピタキシャル層104を基板に固定した (図1 (d))。次にエピタキシャル層104の表面にPOCl<sub>3</sub>を被覆源として900°Cの温度でPの熱拡散を行ってn<sup>-</sup>層108を形成し、0.5  $\mu\text{m}$ 程度の接合深さを得た (図1 (e))。形成されたn<sup>-</sup>層108表面のデッド層をウェット酸化後、エッティングにより除去し、約0.2  $\mu\text{m}$ の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。このときのウェット酸化工程でエピタキシャル層の空隙内に露出しているCrの表面も酸化され絶縁層109が形成される (図1 (f))。

[0055] 最後にEB (Electron Beam) 蒸着によりITO透明導電膜 (820  $\text{Å}$ ) /集電電極 (500  $\mu\text{m}$ , b = 500  $\mu\text{m}$ ) でS1:N<sub>1</sub>層102をバーニ

ング (Cr/Ag/Cr (200  $\text{Å}$  / 1  $\mu\text{m}$  / 400  $\text{Å}$ )) をn<sup>-</sup>層上に形成した (図1 (h))。

[0056] このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 光照射下でのI-V特性について測定したところ、セル面積6  $\text{cm}^2$ で開放電圧0.58 V、短絡光电流3.2 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.75となり、エネルギー変換効率13.9%を得た。このようにウエハから分離 (剥離) したエピタキシャル層を用いて良好な特性を示す薄膜結晶太陽電池が作製できた。

#### [0057] 実験例2

実験例1と同様にしてp<sup>+</sup>n型薄膜結晶太陽電池を作製した。500  $\mu\text{m}$ 厚のn型 (100) シリコンウエハ101 ( $\rho = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ) にHF水溶液中で表1の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101に多孔質シリコン層103を形成した。

[0058] I.P.CVD装置を用いてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を3000  $\text{Å}$ 堆積し、RIE (Reactive Ion Etching) 装置を用いて実験例1と同様にしてa = 1  $\text{m}$  蒸着によりITO透明導電膜 (820  $\text{Å}$ ) /集電電

ニングした。

【0059】LPCVD装置により表4の形成条件で選択エピタキシャル成長を行い膜厚約50μmのエピタキシャル層104を形成した。

【0060】ウエハを180℃熱脱酸溶液に浸し空隙を通してSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を除去し、その後さらに49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素との混合溶液(10:6:50)に浸潤させて多孔質層103の選択的エッチングを行なった。

【0061】0.9mm厚のMo基板101にウエハから分離したエピタキシャル層104を置き、550℃でアニールしてシリサイド層107を形成した。次にエピタキシャル層104の表面にBCI<sub>3</sub>を拡散源として950℃の温度でBの熱拡散を行ってp<sup>+</sup>層108を形成し、0.5μm程度の接合深さを得た。形成されたp<sup>+</sup>層表面のデッド層をウェット酸化後、エッチングにより除去し、約0.2μmの速度な表面濃度をもった接合深さを得た。このときのウェット酸化工程でエピタキシャル層の空隙内に露出しているMoの表面も酸化され黒化される。

【0062】最後にEB蒸着によりITO透明導電膜(820Å)/集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1μm/400Å))をp<sup>+</sup>層上に形成した。

【0063】このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)光照射下でのI-V特性について認定したところ、セル面積6cm<sup>2</sup>で開放電圧0.57V、短絡光電流31.5mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.77となり、エネルギー変換効率13.8%を得た。

#### \* [0064] 実施例3

p<sup>+</sup>μc-Si/結晶シリコンヘテロ型太陽電池を作製した。図6(a)～(g)に作製したヘテロ型太陽電池のプロセスを示す。実施例1、2と同様なプロセスによりウエハ101に多孔質シリコン層603を1μm形成しその上にSiO<sub>2</sub>膜を堆積してa=120μm、b=600μmでバーニングを行い結晶層602を形成した。LPCVD法により表4の条件で選択エピタキシャル成長を行い、エピタキシャル層104を積層した。

【0065】ウエハをHF水溶液に浸し空隙を通してSiO<sub>2</sub>を除去し、さらに49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素との混合溶液(10:6:50)に浸潤させて多孔質層603の選択的エッチングを行なった。

【0066】分離したエピタキシャル層604をCrを蒸着したSUS基板606上に置き、アニール処理によりCr面とエピタキシャル層との界面にシリサイド層607を形成してエピタキシャル層604を基板606に固定した。さらにO<sub>2</sub>雰囲気中でアニールして酸化を行ない、エピタキシャル層の空隙内に露出しているCrの表面を酸化した。エピタキシャル層表面に形成されたSiO<sub>2</sub>をエッチングで除去した後、エピタキシャル層604の上に通常のプラズマCVD装置により、表5に示す条件でp型μc-Si層609を200Å堆積させた。この時のμc-Si膜の暗導電率は～10<sup>1</sup>S·cm<sup>-1</sup>であった。

【0067】

【表5】

表 5

ガス流量比	基板温度 ℃	圧力 Torr	放電電力 W
SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> = 1cc/20cc B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> = 2.0 × 10 <sup>-4</sup>	250	0.5	20

【0068】このようにしてヘテロ型pn接合を形成した後にその上に透明導電膜610としてITOを約850Å電子ビーム蒸着し、さらに集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1μm/400Å))611を形成した。

【0069】このようにして得られたp<sup>+</sup>μc-Si/結晶シリコンヘテロ型太陽電池のAM1.5光照射下でのI-V特性の認定を行ったところ(セル面積6cm<sup>2</sup>)、開放電圧0.60V、短絡光電流3.2mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.73となり、変換効率14%という

高い値が得られた。このようにヘテロ接合を用いることによりさらに高い開放電圧が得られる。

#### \* [0070] 実施例4

図1に示すようなn<sup>+</sup>p型多結晶太陽電池を液相成長法を用いて作製した。実施例1と同様にして500μm厚のp型(100)シリコンウエハ(p=0.01Ω·cm)101にHF水溶液中で表3の条件で酸化成を行ない、ウエハ101に多孔質シリコン層103を形成した。この多孔質シリコンの表面に熱酸化によりSiO<sub>2</sub>を3000Å形成し、ウェットエッチングを行なって一

辺が  $a = 120 \mu\text{m}$  の正方形にバターニングし、 $b = 6 \times 0.071$   
 $0.0 \mu\text{m}$  の間隔で格子点状に絶縁層102を設けた。\* [表6]

表 6

H <sub>2</sub> 流量 1/min	溶媒(Sn) 温度 °C	徐冷速度 °C/min
2.0	950 → 900	0.5

【0072】液相成長法により表6の条件で選択的エピタキシャル成長を行い、エピタキシャル層104を約4.5  $\mu\text{m}$  成長させた。このとき溶媒としてSnを用い、成長前に予めSn中にSiを溶解させて飽和させておいてから徐冷を開始し、或程度の過飽和状態となったところでウエハの多孔質層表面をSn溶液に漬け、所定の時間成長を行った。SiO<sub>2</sub>に対してSnは溶解性が悪いのでSiO<sub>2</sub>上にはSiは析出せず、極めて高い選択成長性が保たれる。

【0073】ウエハをHF水溶液に浸し空隙を通してSiO<sub>2</sub>を除去し、さらに4.9%フッ酸と10.0%アルコールと3.0%過酸化水素水との混合溶液(10:6:50)に浸漬させて多孔質層103の選択的エッティングを行なった。分離したエピタキシャル層104をCrを蒸着したSUS基板101上に置き、アニール処理によりCr面とエピタキシャル層との界面にシリサイド層107を形成してエピタキシャル層を基板に固定した。次にエピタキシャル層の表面にPOCl<sub>3</sub>を拡散源として900°Cの温度でPの熱拡散を行ってn<sup>+</sup>層108を形成し、0.5  $\mu\text{m}$ 程度の接合深さを得た。形成されたn<sup>+</sup>層表面のデッド層をウェット酸化後、エッティングにより除去し、約0.2  $\mu\text{m}$ の適度な表面溝度をもった接合深さを得た。このときのウェット酸化工程でエピタキシャル層の空隙内に露出しているCrの表面も酸化され絶縁化される。

【0074】最後にEB(Electron Beam)蒸着によりITO透明導電膜(820Å)110/集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1  $\mu\text{m}$ /400Å))111をn<sup>+</sup>層108上に形成した。

【0075】このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)光照射下でのI-V特性について測定したところ、セル面積4cm<sup>2</sup>で開放電圧0.58V、短絡光電流3.1mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.75となり、エネルギー変換効率13.5%を得た。

【0076】本発明によれば、ウエハに形成した多孔質シリコン上に成長させた良質なエピタキシャルシリコン

層を非単結晶基板上に転写することができ、これにより従来より高品質で安価な太陽電池が製造できる。

## 【0077】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、特性の良好な結晶薄膜太陽電池を金属基板等の非単結晶基板上に形成することが可能である。これにより、量産性のある安価で良質の薄膜太陽電池を市場に提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の製造工程を説明するための模式図である。

【図2】選択的エピタキシャル成長法について説明するための模式図である。

【図3】本発明の方法によりエピタキシャルシリコンの薄層がウエハより分離される様子について説明する模式図である。

【図4】本発明の方法によりエピタキシャルシリコンの薄層がウエハより分離される様子について説明する模式図である。

【図5】選択的エッティング液でエッティングされた多孔質シリコンと単結晶シリコンの厚みの時間依存性について示したグラフである。

【図6】本発明の方法により作製したp<sup>+</sup>μc-Si/結晶シリコンヘテロ型太陽電池の製造プロセスについて説明するための模式図である。

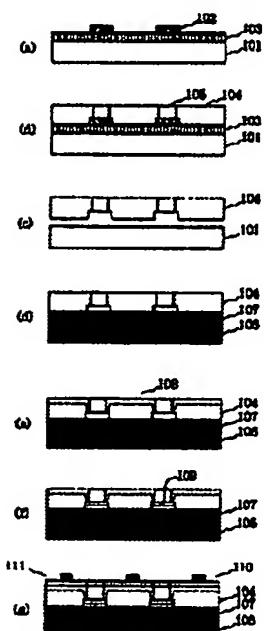
## 【符号の説明】

101, 202, 301, 601 Siウエハ  
 106, 606 基板  
 102, 302, 602 絶縁層  
 103, 303, 603 多孔質シリコン層  
 104, 203, 304, 604 エピタキシャルシリコン層  
 108 p<sup>+</sup>層(n<sup>+</sup>層)  
 609 p<sup>+</sup>μc-Si層  
 110, 610 透明導電膜  
 111, 611 集電電極  
 105, 305, 605 空隙

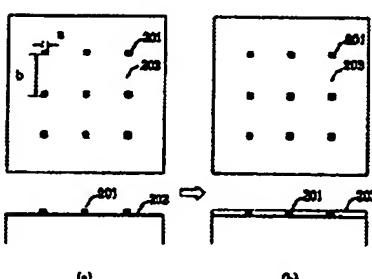
107, 607 金属  
109, 608 酸化層

201 非核形成面

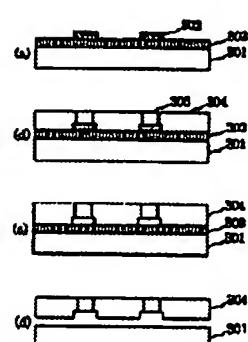
[図1]



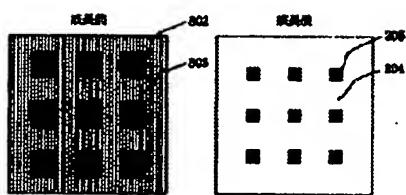
[図2]



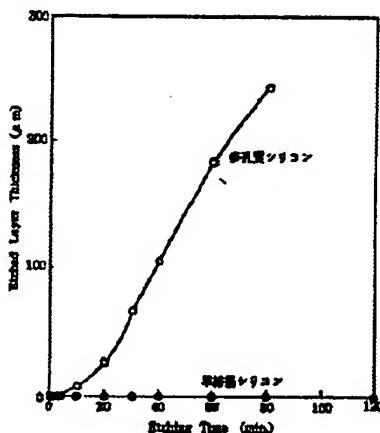
[図3]



[図4]



[図5]



〔図6〕

